

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57092041 A**

(43) Date of publication of application: **08 . 06 . 82**

(51) Int. Cl. **C08L 33/14**
C08L 61/20
C08L 75/04
C09D 3/81

(21) Application number: **55168291**

(22) Date of filing: **29 . 11 . 80**

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor: **MORI KAORU**
MURAKAMI YOICHI
SAKAMOTO HIROSHI
TANAKA HIROO

(54) **THERMOSETTING RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled composition having low baking temp. and excellent dryability and coating film properties such as solvent resistance, impact resistance, etc., by compounding an amino resin and/or a polyisocyanate resin to a specific high-molecular weight, branched acrylic polyol.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by compounding (A) 40W 95pts.wt. of a copolymer having an average molecular weight of 500W10,000 and a glass

transition temp. of -60W+40°C and derived from (i) 3W40wt% hydroxyl group-containing monomer (e.g. 2-hydroxyethyl acrylate), (ii) 0.1W8% monomer containing acid group (e.g. acrylic acid), (iii) 0.5W10% monomer having two or more polymerizable unsaturated groups in a molecule (e.g. divinylbenzene), and (iv) 42W96.4% other copolymerizable monomers (e.g. methyl acrylate) with (B) 5W60pts.wt. of an amino resin and/or a polyisocyanate resin as curing agent. The composition can be converted to a cured coating film by drying at normal temp. or by baking at 60W300°C.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-92041

⑫ Int. Cl.³
C 08 L 33/14
61/20
75/04
C 09 D 3/81

識別記号

庁内整理番号
7308-4 J
6946-4 J
7016-4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 熱硬化性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭55-168291

⑯ 出 願 昭55(1980)11月29日

⑰ 発 明 者 森 薫

和泉市鶴山台 3-9-26-204

⑱ 発 明 者 村上陽一

大阪府泉南郡熊取町大久保92
0-110

⑲ 発 明 者 阪本浩

奈良県生駒郡斑鳩町興留 9-3
-5

⑳ 発 明 者 田中博夫

岸和田市天神山町 2-10-10

㉑ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3 丁目 35 番 58
号

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

主成分として、

(A) 水酸基含有モノマー (a-1) 3~40重量%、

酸基含有モノマー (a-2) 0.1~8重量%、

1分子中に重合性不飽和基を2個以上有するモノマー

(a-3) 0.5~10重量%、および

その他の共重合性モノマー (a-4) 42~96.4重

量%より得られる数平均分子量が500~10,000な

る範囲の共重合体 40~95重量部と、

(B) アミノ樹脂および/またはポリイソシアネート樹脂5~

60重量部とを含んで成る熱硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱硬化性樹脂組成物に関するものであり、さらに詳細には特定の分岐高分子量アクリルポリオールを主要樹脂成分とする樹脂組成物に関するものである。

熱硬化型アクリル樹脂は光沢、耐候性、耐汚染性および耐薬品性等の塗膜性能に優れていることから、焼付乾燥と常温乾燥とを問わず、あるいは屋内用と屋外用とを問わず、塗料用として幅広く使用されているが、かかるアクリル樹脂にしろ、焼付用にあつては焼付温度を下げる事が、他方、常温用にあつては乾燥性を上げることが塗料技術者の永年の懸案事項となつており、その解決のために多くの試みもなされはしたが、そのいずれの方法も満足すべきものは未だに見出されていない。

しかるに、本発明者らは上述の点に鑑みて鋭意研究を行なつた結果、上記した諸事項が悉く解決をみたことはもと

より、さらに進んで特に耐溶剤性および耐衝撃性等の塗膜物性にも優れた新規にして有用な熱硬化性樹脂組成物を見出すに及んで、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明は主要樹脂成分として

水酸基含有モノマー (a-1) 3~40重量%、

酸基含有モノマー (a-2) 0.1~8重量%、

1分子中に重合性不飽和基を2個以上有するモノマー (a-3) 0.5~10重量%、および

その他の共重合性モノマー (a-4) 42~96.4重量%より得られる数平均分子量500~10,000の共重合体(A)40~95重量部と、

アミノ樹脂および/またはポリイソシアネート樹脂(B)5~60重量部とを含んで成る熱硬化性樹脂組成物を提供するものである。

本発明組成物の主要樹脂成分として用いられる前記水酸

基含有モノマー (a-1) としては(メタ)アクリル酸2

ーヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2ーヒドロキシプロピルまたはポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が代表的なものであり、また前記酸基含有モノ

マー (a-2) としては(メタ)アクリル酸、フマル酸、

(無水)マレイン酸、イタコン酸、フマル酸モノブチル、

マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノブチルまたはモノ

[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]アジドホス

フエート等が代表的なものであり、さらに前記した1分子

中に重合性不飽和基を2個以上有するモノマー (a-3)

としてはジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)

アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレ

ート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、

ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3

ーブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチル

グリコールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アリル、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸(メチル)グリシジルとのエステルあるいは(無水)マレイン酸と(メタ)アクリル酸2ーヒドロキシエチルとのエステル等が挙げられる。

さらにまた、上述した如き各種のモノマーと共重合性を(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、有する前記モノマー (a-4) としては(メタ)アクリル

酸ブチル、(メタ)アクリル酸2ーエチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、ジメチルスチレン、

(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、(メタ)アクリル酸(メチル)グリシジル等が挙げられる。これら前述した各モノマー群はそれぞれ二種以上で用いることができる。

そして、前記水酸基含有モノマー (a-1) の使用量は3~40重量%(以下%と略す)、好ましくは8~30%であり、3%より少ないときは耐溶剤性、耐薬品性が悪く、逆に40%よりも多いときは熱硬化性樹脂組成物の保存安定性が悪くなる。

また、前記酸基含有モノマー (a-2) の使用量は0.1~8%、好ましくは0.3~5%であり、0.1%より少ないと耐溶剤性が悪く、逆に8%より多いと熱硬化性樹脂組成物の保存安定性が悪くなる。

さらに、前記モノマー(α-3)の使用量は0.5~10%、好ましくは1~7%であり、0.5%よりも少ないと充分な耐衝撃性が得られず、逆に10%より多いと共重合体の粘度が高くなり過ぎたりゲル化するので好ましくない。

上記の各モノマーによる共重合体は、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等の公知の方法で容易に得られるが、溶液重合法で製造されるのが極めて好都合である。この場合の重合は通常トルエン、キシレン、エチルベンゼンもしくはエチルシクロヘキサンなどの炭化水素系溶剤またはそれらの混合物；n-ブタノールなどのアルコール系溶剤；酢酸ブチルなどのエステル系溶剤；メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；あるいはセロソルブなどのエーテルアルコール系溶剤などを単独で、あるいは2種以上を組み合わせて、そうした溶媒中で行なわれる。その場合、温度は常温~200℃、反応時間は2~30時間が適当であ

る。

また、重合開始剤としてはベンゾイルパーオキシドもしくはジ-tert-ブチルパーオキシドなどの過酸化化合物；あるいはアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物が用いられる。

さらに、必要に応じてラウリルメルカプタンあるいはチオグリコール酸オクタノールなどの連鎖移動剤を用いて分子量を調節することも可能である。

別に、必要に応じて、かくして得られた共重合体はその製造時に、あるいは製造後において、たとえば不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂あるいは天然もしくは合成脂肪酸などにより変性することもできる。

このようにして得られた共重合体(A)は数平均分子量500~10,000、好ましくは800~8,000の範囲である。また当該共重合体のガラス転移温度としては-60℃~

+40℃の範囲が適当であり、より好ましくは-60℃~+30℃である。

本発明の樹脂組成物はこの共重合体にアミノ樹脂やポリイソシアネート樹脂などが添加配合され、常温乾燥あるいは60℃~300℃での焼付により諸性能のすぐれた硬化膜を得ることができる。

ここにおいて、前記アミノ樹脂としては例えばメラミン、尿素、ベンゾグアナミン等のアミノ化合物の一種または二種以上の混合物をホルムアルデヒドと反応させた縮合物およびそれにメタノール、ブタノールなどの低級アルコールを反応させたエーテル化物が挙げられるし、他方、前記ポリイソシアネート樹脂としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはジフェニルメタンジイソシアネート等の如きジイソシアネートを、グリセリン、トリメタロ

ールプロパンもしくはペンタエリスリトール等の如き多価アルコールの水酸基に付加させたものが代表的なものである。

本発明樹脂組成物は主として前記共重合体(A)なる樹脂成分と前記アミノ樹脂および/またはポリイソシアネート樹脂類なる硬化剤成分とから成るものであるが、これら樹脂成分と硬化剤成分との固形分重量比は40~95部：10~60部、好ましくは50~85部：15~50部であり、前記のアミノ樹脂とポリイソシアネート樹脂との併用になる場合はこれらの比率は所望の性能に応じて適宜選択される。

また、本発明の組成物は、必要に応じてエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂またはブロックポリイソシアネート樹脂などの硬化剤ないしは公知慣用の酸触媒などの如き硬化触媒を添加することができる。

そして、本発明の樹脂組成物の塗料形態としては溶剤タイプ、液状無溶剤型、水溶性型、水分散型または粉体等が可能で、その使用目的ないしは用途に応じて適宜選択することができる。

かくして、本発明の樹脂組成物を構成している前記共重合体(A)はそのモノマー成分の一つとして、1分子中に重合性不飽和基を2個以上有するモノマーを特定量含んでいる処から、従来の熱硬化型アクリル樹脂が本質的に線状であるのと異なり、分子鎖が適当に分岐しているために、アミノ樹脂やポリイソシアネート樹脂との架橋反応による三次元網目構造の形成がより速く、しかもより密となり、その結果、焼付温度を低下させることができるほか、乾燥性の改良もはかれ、耐衝撃性等をも向上させることになるのであろうと考えられる。

次に、本発明を実施例に従って具体的に説明する。

得られた樹脂溶液A-1、A-2およびA-3の数平均分子量はそれぞれ5,000、4,800および4,700であった。

次いで、かくして得られた各樹脂溶液のそれぞれに、「スーパーベツカミンL-117-60」(ブチル化メラミン樹脂;大日本インキ化学工業株式会社)および「エピクロン1050」(ビスフェノールタイプエポキシ樹脂;大日本インキ化学工業株式会社)を70/20/10(ソリッド比)でブレンドし、「タイベークR-580」(ルチル型酸化チタン、石原産業株式会社)にてPWC 50%で練肉し、塗装後160℃で20分焼付けせしめて塗膜を得、実施例1、2および比較例1用の試料とした。

他方、

得られた各樹脂溶液にバーノックDN-950(ポリイソシアネート樹脂;大日本インキ化学工業株式会社)を75/

実施例1~4および比較例1~3

温度計、撹拌装置および電流冷却器を備えたフラスコに、キシレン1000部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド10部を仕込み、120℃に加熱して表1の各実施例および比較例に示すモノマー混合物とアゾビスイソブチロニトリル35部とから成る混合液を6時間かけて滴下した。さらに同温度に6時間保つて各樹脂溶液を得た。

表 1

	A-1	A-2	A-3
ス テ レ ン	350	350	350
アクリル酸エチル	455	475	485
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	150	150	150
ア ク リ ル 酸	15	15	15
エチレングリコールジメタクリレート	30	—	—
トリメチロールプロパントリメタクリレート	—	10	—

25(ソリッド比)でブレンドし、「タイベークR-820」にてPWC 40%で練肉してこれを塗装したのち80℃で20分間、焼付けせしめて塗膜を得、実施例3、4および比較例2用の試料とした。

以上の各例の硬化塗膜の性能試験結果を表2に示す。

表 2

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	実施例 3	実施例 4	比較例 2
樹脂溶液の呼称	A-1	A-2	A-3	A-1	A-2	A-3
焼付温度 (°C)	160	160	160	80	80	80
光 沢〔60°〕	90	89	89	93	94	93
硬 度〔三菱ニニ〕	2H	2H	H	H	H	F
耐衝撃性〔 $\frac{1}{2}$ インチ×500g〕(cm)	>50	>50	30-40	>50	>50	40-45
耐水性〔2時間煮沸〕	○	○-△	○-△	○-△	○-△	△
耐溶剤性〔キシレンラビング〕	○	○	△	○	○	×
耐汚染性〔赤マジックインキ〕	○	○	△	○	○-△	△

また、実施例1、2および比較例1で使用了塗料については80°Cにおける乾燥性を、他方、実施例3、4および比較例2で使用了塗料については25°Cにおける乾燥性をそれぞれ比較するためのブロッキング（粘着性）の試験を行なった。その結果を表3に示す。

表 3

乾燥温度°C	実施例 1	実施例 2	比較例 1	実施例 3	実施例 4	比較例 2
	80	80	80	25	25	25
2 hrs	△	△	×	△	△	×
4	△-○	△	×	△-○	△	×
6	△-○	△-○	△	△-○	△	×
8	○	○	△	△-○	△	△
24	○	○	○	○	○	○

昭 63. 2. 16 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和55年特許願第168291号(特開昭57-92041号, 昭和57年6月8日発行 公開特許公報 57-921号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3(3)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C08L 33/14		7167-4J
61/20		8016-4J
75/04		7311-4J
C09D 3/81		

手 続 補 正 書

昭和62年7月6日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和55年特許願第168291号

2. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288)大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03)272-4511(大代表)

(8876)弁護士 高 橋 勝 利

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄
方式 (35)

6. 補正の内容

(1) 第9頁1行目の記載を次のように訂正する。

「+50℃となる範囲内が適当であり、より好ましくは-60℃～」

(2) 第14頁6行目に次の記載を追加する。

「なお、塗膜性能のうち、耐水性、耐溶剤性および耐汚染性はそれぞれ、次に示すような試験で行なわれ、判定されたものである。

耐水性：2時間に亘る煮沸後の塗膜の状態を目視により判定したものであり、

○…ブリスターの発生が全く認められない。

△…僅かにブリスターの発生が認められる。

×…ブリスターの発生が著しい。

耐溶剤性：往復50回のキシレン・ラビング後の塗膜の状態を目視により判定したものであり、

○…全く変化が認められない。

△…僅かに膨引けしている。

×…塗膜それ自体が溶解してしまふ。

耐汚染性：赤マジックインキによる汚染を行なって24時間後に、石油メンソール/エタノール=1/1(重量比)なる混合溶剤で拭き取ってから、塗面の汚染の状態を目視により判定したものであり、

○…マジックインキの痕跡が全く認められない。

△…僅かにマジックインキの痕跡が認められる。

×…はっきりとマジックインキの痕跡が認められる。」

(3) 第16頁6行目に次の記載を追加する。

「なお、ブロッキング性(粘着性)の試験による乾燥性の評価は次のような基準で判定されたものである。

○…全くブロッキングしていない。

△…僅かにブロッキングしている。

×…著しくブロッキングしている。」

以上